

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09D 5/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/50519 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. August 2000 (31.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00836 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Februar 2000 (02.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 08 018.6 25. Februar 1999 (25.02.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). BASF AG [DE/DE]; D-67063 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTT, Günther [DE/DE]; Von-Holte-Strasse 101a, D-48167 Münster (DE). RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]; Vikarsbusch 8, D-48308 Senden (DE). MEISENBURG, Uwe [DE/DE]; Kardinal-Gahlen-Strasse 42, D-47051 Duisburg (DE). BAUMGART, Hubert [DE/DE]; Am Dornbusch 44a, D-48163 Münster (DE). SCHWALM, Reinhold [DE/DE]; Am Hüttenwingert 6, D-67157 Wachenheim (DE). BECK, Erich [DE/DE]; Schillerstrasse 1, D-68526 Ladenburg (DE). KÖNIGER, Rainer [DE/DE]; Talweide 12, D-67251 Freinsheim (DE). PAULUS, Wolfgang [DE/DE]; Willi-wolf-Strasse 10, D-55128 Mainz (DE). BINDER, Horst [DE/DE]; Schwimmbadstrasse 24, D-68623 Lam-		pertheim (DE). BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE). (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, JP, KR, MX, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: POWDER-SLURRY THAT CAN BE HARDENED BY ACTINIC RADIATION OR BY THERMAL MEANS, METHOD FOR PRODUCING SAID SLURRY AND USE OF THE SAME		
(54) Bezeichnung: THERMISCH UND MIT AKTINISCHER STRAHLUNG HÄRTBARE PULVERSLURRY, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to a powder-slurry that can be hardened by actinic radiation or by thermal means, comprising (I) components containing functional groups (A) which render them hardenable by actinic radiation and components containing complementary functional groups (B) which render them thermally hardenable, in a weight ratio of 50:1 to 1:50 and/or comprising (II) components containing the functional groups (A) and (B) which render them thermally hardenable and hardenable by actinic radiation in a molar ratio of 100:1 to 1:100.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Pulverslurry mit (I) Bestandteilen, welche funktionelle Gruppen (A) enthalten, die sie mit aktinischer Strahlung härtbar machen, und Bestandteilen, welche komplementäre funktionelle Gruppen (B) enthalten, die sie thermisch härtbar machen, im Gewichtsverhältnis von 50:1 bis 1:50 und/oder mit (II) Bestandteilen, welche die funktionellen Gruppen (A) und (B), die sie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar machen, im molaren Verhältnis von 100:1 bis 1:100 enthalten.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Pulverslurry, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue thermisch und mit aktinischer
5 Strahlung härtbare Pulverslurry. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein
neues Verfahren zur Herstellung dieser Pulverslurry. Nicht zuletzt betrifft die
Erfindung die Verwendung der neuen Pulverslurry für die Herstellung von
Klarlacken für den Automobilsektor und den industriellen Sektor.

10 Für die Beschichtung von Automobilkarosserien werden heute vorzugsweise
Flüssiglacke, d. h. Spritzlacke, verwendet. Diese verursachen zahlreiche
Umweltprobleme aufgrund ihres Lösemittelgehaltes. Dies gilt auch für die Fälle
der Verwendung von Wasserklarlacken, weil diese noch immer gewisse Mengen
an organischen Lösemitteln enthalten.

15

Thermisch härtbare Wasserklarlacke dieser Art sind aus der deutschen
Patentschrift DE-A-196 23 371 bekannt. Direkt nach dem Auftragen trocknen die
herkömmlichen Wasserklarlacke nicht als Pulver auf, sondern verfließen zu
einem geschlossenen Film. Sie enthalten wässrige Sekundärdispersionen und
20 werden im Automobilsektor für wässrige Mehrschichtlackierungen oder wässrige
Einkomponenten- oder Zweikomponenten-Klarlacke eingesetzt. Hierbei werden
absetzstabile Dispersionen mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 10 bis ca.
200 nm angestrebt. Grund ist die dem Fachmann geläufige Erfahrung, daß
Dispersionspartikel um so weniger zum Absetzen neigen, je besser sie stabilisiert
25 sind und je geringer ihre Partikelgröße ist. Für ein sicheres Applikationsverhalten
und zur Reduzierung der Kocheigenschaft ist jedoch die Mitverwendung von bis
zu 20 Gew.-% an Lösemitteln notwendig.

Aus diesem Grunde sind in den letzten Jahren vermehrte Anstrengungen
30 unternommen worden, für die Beschichtung Pulverlacke zu verwenden. Die

Ergebnisse sind jedoch bisher nicht zufriedenstellend, insbesondere weil zur Erzielung eines gleichmäßigen Aussehens erhöhte Schichtdicken erforderlich sind.

- 5 Weitere Probleme von Pulverlacken zur thermischen Härtung ergeben sich aus der Forderung nach Blockfestigkeit bei Lagerung, Lagerbarkeit auch bei Sommertemperaturen. Um diese zu gewährleisten muß der Erweichungspunkt der Lackpulver hoch sein. Wegen des hohen Erweichungspunktes der Lacke setzt
10 dann aber schon beim Aufschmelzen der Pulver auf dem Substrat die thermisch aktivierte Vernetzungsreaktion ein, noch bevor die Lackoberfläche einen optimalen Verlauf erreicht hat.

- Zur Lösung dieses Problems werden in den deutschen Patentschriften DE-A-24 36 186 oder DE-A-26 47 700, den europäischen Patentschriften EP-A-0 098 655,
15 EP-A-0 286 594, EP-A-0 410 242, EP-A-0 522 648, EP-A-0 585 742, EP-A-0 636 669 oder EP-A-0 650 979, der internationalen Patentanmeldung WO 93/25596 oder den US-Patentschriften US-A-4,064,161, US-A-4,129,488, US-A-4,163,810, US-A-4,208,3130 oder US-A-5,639,560 UV-härtbare Pulverlacke vorgeschlagen, bei denen eine Trennung des Aufschmelzvorgangs und der
20 Vernetzung möglich ist. Die bisher bekannt gewordenen UV-Pulverlacke basieren alle auf acrylisch oder vinylisch ungesättigten Stoffen, die wegen der für die gute Blockfestigkeit erforderlichen hohen Aufschmelztemperatur auch schon vor der UV-Bestrahlung thermisch polymerisieren können. Um die Blockfestigkeit zu garantieren, müssen für die UV-Pulverlacke absolut lösemittelfreie Polymere als
25 Bindemittel eingesetzt werden, deren Gewinnung wegen deren Neigung zur thermischen Polymerisation sehr problematisch ist.

- Es ist indes ein Problem der UV-Pulverlacke, daß sie zur Lackierung dreidimensionaler Objekte nur bedingt geeignet sind, da hierbei Schattenbereiche
30 auftreten, in denen UV-Pulverlacke nicht oder nur zu einem geringen Grad

ausgehärtet werden. Gleiches gilt für UV-Pulverlacke, welche deckende Pigmente enthalten.

Man hat versucht, dieses Problem durch Pulverlacke zu lösen, welche thermisch
5 und mit aktinischer Strahlung härtbar sind. Ein solcher sogenannter Dual Cure-
Pulverlack ist aus der europäischen Patentschrift EP-A- 0 844 286 bekannt. Er
enthält ein ungesättigtes Bindemittel und ein zweites hiermit copolymerisierbares
Harz sowie einen Photoinitiator und einen thermischen Initiator und ist somit
thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Allerdings wird dieser Dual
10 Cure-Pulverlack als pigmentierter Decklack verwendet, welcher an der
Oberfläche mit UV-Licht und in den substratnahen Bereichen thermisch gehärtet
wird. Ob dieser bekannte Pulverlack auch für die Herstellung von
Klarlacksschichten in Mehrschichtlackierungen tauglich ist, läßt sich der
Patentschrift nicht entnehmen.

15

Das generelle Problem bei der Anwendung von Pulverlacken, daß sie wegen der
abweichenden Applikationstechnologie auf vorhandenen, für Flüssiglacke
ausgelegten Anlagen nicht verwendet werden können, wird indes auch durch den
Dual Cure-Pulverlack nicht gelöst.

20

Dieses Problem war der Anlaß thermisch härtbare Pulverlacke in Form wäßriger
Dispersionen zu entwickeln, die sich mit Flüssiglacktechnologien verarbeiten
lassen. Diese Pulverklarlack-Dispersionen, welche von der Fachwelt auch als
Pulverslurries oder Pulverklarlack-Slurries bezeichnet werden, ihre Herstellung
25 und Applikation werden in den deutschen Patentschriften DE 196 13 547, DE
196 17 086, DE 196 18 657, DE 195 40 977 oder DE 195 18 392, der
europäischen Patentschrift EP-A- 0 652 264, der internationalen
Patentanmeldung WO 80/00447 oder der US-Patentschrift US-A- 4,268,542
beschrieben.

30

So wird bei dem aus der Patentschrift US-A-4,268,542 bekannten Verfahren, eine Pulverklarlack-Slurry auf Basis von Acrylatharzen verwendet, welche sich für die Beschichtung von Automobilen eignet. Hierbei wird zunächst eine herkömmliche Pulverschicht auf die Karosserie aufgetragen, wonach man die Pulverlack-Dispersion als Klarlack appliziert. Bei dieser Pulverklarlack-Slurry werden ionische Verdicker verwendet, welche zu einer relativ hohen Empfindlichkeit der applizierten Klarlacksschicht gegen Feuchtigkeit, insbesondere gegen Schweißwasser, führen. Außerdem muß mit hohen Einbrenntemperaturen von über 160 °Celsius gearbeitet werden.

Die aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 652 264 bekannte Pulverklarlack-Slurry wird hergestellt, indem die festen Bindemittel- und Vernetzkomponenten und gegebenenfalls Zusatzstoffe und Additive, wie es bei der Pulverlackherstellung üblich ist, zunächst gemeinsam extrudiert und anschließend trocken vermahlen werden, wonach sie in einem weiteren Schritt mit Hilfe von Emulgatoren und Netzmitteln in einer Naßvermahlung in eine Pulverklarlack-Slurry überführt werden.

Diese Pulverklarlack-Slurries können im Gegensatz zu den Pulverklarlacken in konventionellen Naßlackieranlagen verarbeitet werden und lassen sich bei wesentlich niedrigeren Schichtdicken von ca. 40 µm gegenüber ca. 80 µm bei Pulverlacken mit gutem Verlauf und einer den Pulverlacken vergleichbaren Chemikalienfestigkeit applizieren.

Das allgemeine Problem der thermisch aktivierten Vernetzung beim Abdampfen des Wassers und Verschmelzen des resultierenden Pulverlackbelags ist mit dieser Technologie aber noch immer ungelöst, weil die Vernetzung nicht bei einer scharf definierten Temperatur einsetzt, sondern allmählich noch bevor das Wasser vollständig verdampft ist und sich eine optimale Oberfläche ausgebildet hat. Das nach einsetzender Vernetzungsreaktion wegen der erforderlichen hohen

Temperaturen noch austretende Wasser ist außerdem die Ursache von Blasen und Kratern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine neue Pulverslurry zur Verfügung
5 zu stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist. Im Gegensatz zu den bekannten Wasserklarlacken sollen die neuen Pulverslurries ein sichereres Applikationsverhalten hinsichtlich Kochern bei den geforderten Filmschichtstärken von ca. 40 - 50 µm gewährleisten. Darüber hinaus sollen die neuen Pulverslurries die Vorteile der Belichtung mit aktinischer
10 Strahlung mit denen der thermischen Härtung verbinden, ohne die Nachteile dieser beiden Methoden aufzuweisen, und Lackierungen von hoher chemischer Stabilität liefern.

Demgemäß wurde die neue, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare
15 Pulverslurry mit

(I) Bestandteilen, welche funktionelle Gruppen (A) enthalten, die sie mit aktinischer Strahlung härtbar machen, und Bestandteilen, welche komplementäre funktionelle Gruppen (B) enthalten, die sie thermisch
20 härtbar machen, im Gewichtsverhältnis von 50 : 1 bis 1 : 50

und/oder mit

(II) Bestandteilen, welche die funktionellen Gruppen (A) und (B), die sie
25 thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar machen, im molaren Verhältnis von 100 : 1 bis 1 : 100 enthalten;

gefunden.

Im folgenden wird die neue, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Pulverslurry der Kürze halber als „erfindungsgemäße Slurry“ bezeichnet.

Außerdem wurde ein neues Verfahren zur Herstellung einer thermisch und mit
5 aktinischer Strahlung härtbaren Pulverslurry durch Vermischen ihrer Bestandteile in der Schmelze, Vermahlen der resultierenden Mischung zu festen Partikeln, gegebenenfalls gefolgt von der Naßvermahlung der festen Partikel, und Dispergieren der festen Partikel in einer wäßrigen Phase gefunden, bei dem man

10 (I) Bestandteile, welche funktionelle Gruppen (A) enthalten, die sie mit aktinischer Strahlung härtbar machen, und Bestandteile, welche komplementäre funktionelle Gruppen (B) enthalten, die sie thermisch härtbar machen, und/oder

15 (II) Bestandteile, welche die funktionellen Gruppen (A) und (B) enthalten, die sie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar machen

verwendet.

20 Außerdem wurde ein weiteres neues Verfahren zur Herstellung einer strukturviskosen Pulverslurry durch

1) Emulgieren einer organischen Lösung, enthaltend

25 1.1) thermisch härtbare Bestandteile und

1.2) mit aktinischer Strahlung härtbare Bestandteile und/oder

1.3) thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Bestandteile

wodurch eine Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser resultiert,

- 2) Entfernen des organischen Lösemittels oder der organischen Lösemittel und

5

- 3) teilweisen oder völligen Ersatz des entfernten Lösemittelvolumens durch Wasser, wodurch eine Pulverslurry mit festen sphärischen Partikeln resultiert,

10 gefunden, bei welchem der Pulverslurry

- 4) noch mindestens ein ionischer, insbesondere anionischer, Verdicker und mindestens ein nichtionischer Assoziativ-Verdicker zugesetzt wird.

15 Die technischen Vorteile der erfindungsgemäßen Slurry liegen in der Möglichkeit, die bekannten Vorteile der thermisch härtbaren Pulverslurries - insbesondere die Spritzapplikation - mit denen von UV-Pulverlacken - insbesondere die Trennung des Aufschmelzvorgangs und der Vernetzung - zu verknüpfen. Überraschend hat sich gezeigt, daß eine UV-Härtung bei einem
20 geringen Restwassergehalt des verschmolzenen Films besonders schnell und vollständig erfolgt. Das von der Hydrophilie der vernetzenden Lackfilme abhängige natürliche Gleichgewicht zwischen Wassergehalt im Film und Umgebungsluft stellt sich schon beim Abkühlen rasch ein.

25 Die erfindungsgemäße Slurry ist mit aktinischer Strahlung härtbar. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung Elektronenstrahlung oder UV-Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, zu verstehen.

Die erfindungsgemäße Slurry enthält funktionelle Gruppen (A), die sie mit aktinischer Strahlung härter machen, und funktionelle Gruppen (B), die sie thermisch härter machen.

- 5 Die funktionellen Gruppen (A) und (B) können dabei in ein und demselben Bestandteil vorliegen, welcher dann sowohl mit aktinischer Strahlung als auch thermisch härter ist. Sie liegen dann insbesondere in einem molaren Verhältnis von 100 : 1 bis 1 : 100, bevorzugt 80 : 1 bis 1 : 80, besonders bevorzugt 60 : 1 bis 1 : 60, ganz besonders bevorzugt 40 : 1 bis 1 : 40 und höchst bevorzugt 20 : 1 bis
10 1 : 20 vor.

- Die funktionellen Gruppen (A) und (B) können aber auch in unterschiedlichen Bestandteilen vorliegen, so daß die erfindungsgemäße Slurry mindestens einen Bestandteil, welcher aufgrund seiner funktionellen Gruppen (A) mit aktinischer
15 Strahlung härter ist, und mindestens einen Bestandteil, welcher aufgrund seiner komplementären funktionellen Gruppen (B) thermisch härter ist, enthält. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn der mit aktinischem Licht härterbare und der thermisch härterbare Bestandteil im Gewichtsverhältnis von 50 : 1 bis 1 : 50, bevorzugt 40 : 1 bis 1 : 40, besonders bevorzugt 30 : 1 bis 1 : 30, ganz besonders
20 bevorzugt 20 : 1 bis 1 : 20 und insbesondere 10 : 1 bis 1 : 10 vorliegen.

- Erfindungsgemäß ist es hierbei von Vorteil, wenn der mit aktinischer Strahlung härterbare Bestandteil noch funktionelle Gruppen (B) enthält, welche dann das durch die Strahlenhärtung gebildete Netzwerk noch enger mit dem Netzwerk,
25 welches durch die thermische Vernetzung entsteht, verknüpfen.

- Die mit thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härterbaren Bestandteile selbst haben in der erfindungsgemäßen Pulverslurry unterschiedliche Funktionen. So kann es sich um Bindemittel, Vernetzungsmittel, Reaktiverdünner oder
30 Additive handeln.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn es sich bei den thermisch härtbaren Bestandteilen um Bindemittel und Vernetzungsmittel sowie gegebenenfalls Reaktiverdünner handelt und bei den mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteilen um Bindemittel und Additive sowie gegebenenfalls Reaktiverdünner.

Die thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteile können in den festen Partikeln und/oder in der wäßrigen Phase der erfindungsgemäßen Pulverslurry vorliegen.

Demnach kann die erfindungsgemäße Pulverslurry feste Partikel enthalten, welche thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sind. Indes kann die erfindungsgemäße Pulverslurry auch feste Partikel, welche lediglich thermisch härtbar sind, und feste Partikel, welche lediglich mit aktinischer Strahlung härtbar sind, enthalten. Hierbei kann die wäßrige Phase zusätzlich weitere Bestandteile, vorzugsweise in Form einer Dispersion und/oder Emulsion, enthalten, welche gleichfalls thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar sind.

In einer weiteren Variante kann die erfindungsgemäße Pulverslurry feste Partikel enthalten, welche ausschließlich thermisch härtbar sind. In diesem Falle muß die wäßrige Phase zusätzlich weitere Bestandteile, vorzugsweise in Form einer Dispersion und/oder Emulsion, enthalten, welche mit aktinischer Strahlung härtbar sind.

In noch einer weiteren Variante kann die erfindungsgemäße Pulverslurry feste Partikel enthalten, welche ausschließlich mit aktinischer Strahlung härtbar sind. In diesem Falle muß die wäßrige Phase zusätzlich weitere Bestandteile, vorzugsweise in Form einer Dispersion und/oder Emulsion, enthalten, welche thermisch härtbar sind.

Bei den letztgenannten Varianten ist darauf zu achten, daß die festen Partikel der erfindungsgemäßen Pulverslurry durch die zu gesetzten thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Dispersionen und/oder Emulsionen nicht angegriffen werden, wodurch u. U. die Slurry-Eigenschaften verlorengehen können.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteile in den festen Partikeln der erfindungsgemäßen Pulverslurry vorliegen. Weitere besondere Vorteile ergeben sich, wenn in den festen Partikeln thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Bestandteile vorliegen.

Bei den funktionellen Gruppen (A), welche den Bestandteilen strahlenhärtable Eigenschaften mitteilen, handelt es sich insbesondere um ethylenisch ungesättigte Gruppen (A) oder um Gruppen (A), welche zur photochemischen H-Abstraktion befähigt sind. Beispiele geeigneter ethylenisch ungesättigter Gruppen (A) sind (Meth)Acrylat-, Vinylether-, Vinylester-, Allyl- oder Vinylaromatengruppen. Ein Beispiel einer geeigneten Gruppe (A), welche zur photochemischen H-Abstraktion befähigt ist, ist die Dihydrodicyclopentadienolgruppe. Erfindungsgemäß sind die Acrylatgruppen von Vorteil, werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Komplementäre funktionelle Gruppen (B), welche die thermische Vernetzung ermöglichen, können allein in den Bindemitteln vorliegen. In diesem Falle sind Bindemittel selbstvernetzend. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die komplementären funktionellen Gruppen (B) in den Bindemitteln und den Vernetzungsmitteln enthalten sind. Beispiele geeigneter komplementärer funktioneller Gruppen (B) gehen aus der folgenden Übersicht hervor. In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen

aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest, die Variablen R^1 und R^2 stehen für gleiche oder verschiedene aliphatischen Reste oder sind mit einander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

5

Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen in

10 Bindemittel und Vernetzungsmittel
oder

Vernetzungsmittel und Bindemittel

-SH	-C(O)-OH
15 -NH ₂	-C(O)-O-C(O)-
-OH	-NCO
20	-NH-C(O)-OR
	-CH ₂ -OH
	-CH ₂ -O-CH ₃
25	-NH-C(O)-CH(-C(O)OR) ₂
	-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)
30	-NH-C(O)-NR ¹ R ²

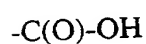
12



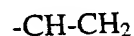
O



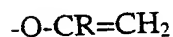
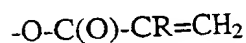
5



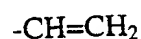
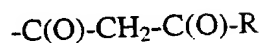
O



10



15



20 Erfindungsgemäß werden Carboxylgruppen und Epoxidgruppen ganz besonders bevorzugt als komplementäre Gruppen (B) angewandt. Hierbei ist es besonders vorteilhaft, wenn die Carboxylgruppen in den Vernetzungsmitteln und die Epoxidgruppen in den Bindemitteln vorliegen.

25 Für den Aufbau der erfindungsgemäßen Slurry kommen als thermisch härtbare Bestandteile all diejenigen in Betracht, wie sie auch in den üblichen und bekannten, in deutschen Patentschriften DE 196 13 547, DE 196 17 086, DE 196 18 657, DE 195 40 977 oder DE 195 18 392, der europäischen Patentschrift EP-

A- 0 652 264, der internationalen Patentanmeldung WO 80/00447 oder der US-Patentschrift US-A- 4,268,542 beschriebenen Pulverslurries verwendet werden.

5 In einer vorteilhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Slurry werden in den festen Partikeln als thermisch härtbare Bestandteile hydroxylgruppenhaltige Bindemittel, insbesondere die nachstehend beschriebenen polymeren Reaktivverdünner, und die nachstehend beschriebenen herkömmlichen Vernetzungsmittel sowie gegebenenfalls die nachstehend beschriebenen Tris(alkoxycarbonylamino)triazine verwendet.

10

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Slurry werden in den festen Partikeln als thermisch härtbare Bestandteile

15 (1) mindestens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von, bezogen auf das Bindemittel, 0,5 bis 40 Gew.-% an einpolymerisierten glycidylgruppenhaltigen Monomeren und

(2) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin und mindestens eine Polycarbonsäure, insbesondere eine geradkettige Dicarbonsäure, und/oder
20 einen carboxyfunktionellen Polyester als Vernetzungsmittel

oder alternativ

25 (1) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin und mindestens ein oligomeres oder polymeres epoxidhaltiges Vernetzungsmittel mit einem Gehalt von, bezogen auf das Vernetzungsmittel, 0,5 bis 40 Gew.-% an einpolymerisierten glycidylgruppenhaltigen Monomeren und/oder ein niedermolekulares epoxidhaltiges Vernetzungsmittel und

30 (2) mindestens ein Carboxylgruppen enthaltendes Polymer als Bindemittel

enthalten.

Als epoxyfunktionelle Bindemittel (1) sind beispielsweise epoxidgruppenhaltige
5 Polyacrylatharze geeignet, welche durch Copolymerisation von mindestens einem
ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Epoxidgruppe in
Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten
Monomer, das keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar sind, wobei
mindestens eines der Monomere ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.
10 Derartige epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind beispielsweise aus den
Patentschriften EP-A-0 299 420, DE-B-22 14 650, DE-B-27 49 576, US-A-
4,091,048 oder US-A-3,781,379 bekannt.

Beispiele geeigneter Monomere, welche keine Epoxidgruppe im Molekül
15 enthalten, sind Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, insbesondere
Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat,
n-Butylmethacrylat, sekundär-Butylacrylat, sekundär-Butylmethacrylat, tert.-
Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Neopentylacrylat, Neopentylmethacrylat, 2-
Ethylhexylacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat; Amide der Acrylsäure und
20 Methacrylsäure, insbesondere Acrylamid und Methacrylsäureamid;
vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol, Methylstyrol oder
Vinyltoluol; die Nitrile der Acrylsäure und Methacrylsäure; Vinyl- und
Vinylidenhalogenide, insbesondere Vinylchlorid oder Vinylidenfluorid;
Vinylester, insbesondere Vinylacetat und Vinylpropionat; Vinylether,
25 insbesondere n-Butylvinylether; oder hydroxylgruppenhaltige Monomere,
insbesondere Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropy-
lacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat oder 4-
Hydroxybutylmethacrylat.

Beispiele geeigneter epoxyfunktioneller Monomere sind Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat oder Allylglycidylether.

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz (1) weist üblicherweise ein
5 Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 2500, vorzugsweise 420 bis 700, ein
zahlenmittleres Molekulargewicht M_n (gelpermeationschromatographisch unter
Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 2000 bis 20000,
vorzugsweise 3000 bis 10000, und eine Glasübergangstemperatur T_g von 30 bis
80, vorzugsweise 40 bis 70, besonders bevorzugt 40 bis 60 und insbesondere 48
10 bis 52 °C (gemessen mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC)) auf.

Die Herstellung des epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes (1) weist keine
Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten
Polymerisationsmethoden.

15

Der weitere wesentliche thermisch härtbare Bestandteil ist das Vernetzungsmittel
(1) oder (2).

In der hier in Rede stehenden Ausführungsform werden mindestens zwei
20 unterschiedliche Vernetzungsmittel (1) oder (2) angewandt.

Hierbei handelt es sich bei dem ersten Vernetzungsmittel (2) um
Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und deren Derivate. Beispiele geeigneter
Tris(alkoxycarbonylamino)triazine werden in den Patentschriften US-A-
25 4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere
werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-
ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

Bevorzugt sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen.

- 5 Die Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und deren Derivate können auch im Gemisch mit herkömmlichen Vernetzungsmitteln verwendet werden. Beispiele geeigneter herkömmlicher Vernetzungsmittel sind veretherte Melamin-Formaldehydharze, Benzoguanaminharze, Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze,
10 blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid, mit Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediester und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern
15 mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden.

Derartige Vernetzungsmittel sind dem Fachmann gut bekannt und werden von zahlreichen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten.

20

- Die Mitverwendung blockierter Polyisocyanate hat sich als vorteilhaft erwiesen. Beispiele geeigneter blockierter Polyisocyanate werden in den deutschen Patentschriften DE-A-196 17 086 oder 196 31 269, in den europäischen Patentschriften EP-A-0 004 571 oder 0 582 051 oder in der US-Patentschrift US-
25 A-4,444,954 beschrieben.

Bei dem zweiten Vernetzungsmittel (2) handelt es sich um Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen im Molekül. An ihrer Stelle oder zusätzlich zu ihnen können

auch carboxyfunktionelle Polyester verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt wird Dodecan-1,12-dicarbonsäure verwendet.

Um die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Pulverlacke und Slurries zu
5 modifizieren, können noch andere Carboxylgruppen enthaltende
Vernetzungsmittel in untergeordneten Mengen verwendet werden. Beispiele
geeigneter zusätzlicher Vernetzungsmittel dieser Art sind gesättigte verzweigte
oder ungesättigte geradkettige Di- und Polycarbonsäuren sowie die nachstehend
als Bindemittel (2) im Detail beschriebenen Polymere mit Carboxylgruppen.

10

In der zweiten Variante der besonders vorteilhaften Ausführungsform können die
erfindungsgemäßen Pulverslurries in einer zweiten Variante ein
epoxyfunktionelles Vernetzungsmittel (1) und ein Carboxylgruppen enthaltendes
Bindemittel (2) enthalten.

15

Beispiele geeigneter Carboxylgruppen enthaltender Bindemittel (2) sind
beispielsweise Polyacrylatharze, welche durch Copolymerisation von mindestens
einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im
Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten
20 Monomer, das keine Säuregruppen im Molekül enthält, hergestellt werden.

Beispiele gut geeigneter Carboxylgruppen enthaltender Bindemittel (2) sind die
nachstehend beschriebenen Polyacrylate und Polymethacrylate mit einem Gehalt
an einpolymerisierter Acrylsäure und/oder Methacrylsäure > 0 Gew.-%.

25

Beispiele geeigneter oligomerer und polymerer epoxyfunktioneller
Vernetzungsmittel (1) sind die vorstehend beschriebenen epoxidgruppenhaltigen
Bindemittel (1).

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender niedermolekularer epoxyfunktioneller Vernetzungsmittel (1) sind niedermolekulare, mindestens zwei Glycidylgruppen enthaltende Verbindungen, insbesondere Pentaerythrit-tetraglycidylether oder Triglycidylisocyanurat.

5 Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel (1) und das Carboxylgruppen enthaltende Vernetzungsmittel (2) der ersten Variante bzw. das Carboxylgruppen enthaltende Bindemittel (2) und das epoxyfunktionelle Vernetzungsmittel (1) der zweiten Variante der besonders bevorzugten Ausführungsform werden im allgemeinen in
10 einem solchen Verhältnis eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge der vorliegenden Carboxylgruppen kann in einfacher Weise durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.

15 Erfindungsgemäß enthält das epoxyfunktionelle Bindemittel (1) oder das oligomere oder polymere epoxyfunktionelle Vernetzungsmittel (1) vinylaromatische Verbindungen wie Styrol einpolymerisiert. Um die Gefahr der Rißbildung bei der Bewitterung zu begrenzen, liegt der Gehalt indes nicht über 35 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel (1) oder das Vernetzungsmittel (1).
20 Bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-% einpolymerisiert.

Die erfindungsgemäße Slurry enthält Bestandteile, welche mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung härtbar sind. Geeignet sind alle vom UV-Lackgebiet her bekannten strahlenhärtbaren, niedermolekularen, oligomeren
25 und/oder polymeren Verbindungen, vorzugsweise strahlenhärtbare Bindemittel, insbesondere auf Basis ethylenisch ungesättigter Präpolymerer und/oder ethylenisch ungesättigter Oligomerer, gegebenenfalls Reaktivverdünner sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Photoinitiatoren. Beispiele geeigneter strahlenhärtbarer Bindemittel sind (meth)acrylfunktionelle
30 (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte

Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate. Bevorzugt werden Bindemittel eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind.

- 5 Wesentlich ist, daß sie die Glasübergangstemperatur T_g der Partikel der erfindungsgemäßen Slurry nicht soweit erniedrigen, daß die Gefahr ihres Zusammenlaufens entsteht.

10 Besonders geeignet sind Acrylatharze mit seitenständigen funktionellen Gruppen wie z. B. Epoxidgruppen oder Hydroxygruppen, mit Molekulargewichten im Bereich von M_n 1000 bis 10000 mit Molekulargewichtsverteilungen < 4 , wie sie beispielsweise in der DE-A-42 03 278 beschrieben sind, die anschließend mit Acrylsäure oder Acrylsäurederivaten, wie Acrylsäurechlorid, zu den entsprechenden acylierten Acrylaten umgesetzt werden (EP-A-0 650 979).

- 15 Als epoxifunktionelle Vorstufe für die mit aktinischer Strahlung härtbaren acylierten Acrylate sind beispielsweise epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthält,
20 mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar sind, wobei mindestens eines der Monomere ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist. Derartige epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind z.B. aus den Patentschriften EP-A-299 420, DE-B-22 14 650, DE-B-27 49 576, US-A-4,091,048 und US-A-
25 3,781,379 bekannt.

Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppe im Molekül enthalten, werden Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthalten, insbesondere Methylacrylat,
30 Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat,

Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat genannt.
Weitere Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine
Epoxidgruppen im Molekül enthalten, sind Säureamide, wie z.B. Acrylsäure- und
Methacrylsäureamid, Maleinsäureamid (MSA) vinylaromatische Verbindungen,
5 wie Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol, Nitrile, wie Acrylnitril und
Methacrylnitril, Vinyl- und Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und
Vinylidenfluorid, Vinylester, wie z.B. Vinylacetat und hydroxylgruppenhaltige
Monomere, wie z.B. Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

- 10 Die in den epoxidfunktionellen Bindemitteln eingesetzten epoxidfunktionellen
Monomere sind vorzugsweise Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Allylester
und Allylglycidylether.

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein
15 Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 2500, vorzugsweise 420 bis 700, ein
zahlenmittleres Molekulargewicht (gelpermeationschromatographisch unter
Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 2.000 bis 20.000,
vorzugsweise von 1.000 bis 10.000, und eine Glasübergangstemperatur T_g von
30 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 70, besonders bevorzugt von 40 bis 60 °C auf
20 (gemessen mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetrie (DSC)). Ganz
besonders bevorzugt werden ca. 50 °C. Die Molekulargewichtsverteilungen liegen
vorzugsweise unter 6, besonders bevorzugt unter 3. Geeignete Acrylatharze sind
z. B. die in der deutschen Patentschrift DE-A-42 03 278 beschriebenen. Zum
Einsatz können auch Gemische aus zwei oder mehr Acrylatharzen kommen.

25

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz kann nach allgemein gut bekannten
Methoden durch Polymerisation hergestellt werden.

30 Daneben können die funktionellen Harze auch aromatische Verbindungen
aufweisen. Deren Anteil sollte unter 30 %, vorzugsweise unter 20 % liegen.

Beispielsweise kann es sich um vinylaromatische Verbindungen handeln. Ein Beispiel hierfür ist Styrol.

Weiterhin einsetzbar sind:

5

- Ungesättigte Polymere verschiedenster Polymertypen mit 0,5 bis 3,5 Doppelbindungen auf ein Molekulargewicht von 1000 Dalton, die durch polymeranaloge Umsetzung von Polymeren mit ungesättigten Stoffen erhalten werden (DE-A-24 36 186).
- 10 - Polymethacrylate mit einem niedrigen Molekulargewicht von 500 bis 25.000 Dalton und enger Verteilung, die durch anionische Polymerisation erhalten und durch polymeranaloge Umsetzung mit Doppelbindungen funktionalisiert werden (US-A-4,064,161).
- Blends aus festen Epoxyacrylaten, wie sie durch Umsetzung von
15 Diepoxharzen mit Acrylsäure erhältlich sind, und teilkristallinen festen Polyesteracrylaten, wie sie aus carboxylterminierten Polyester durch Umsetzung mit Glycidylacrylaten erhältlich sind (US-A-4,129,488).
- Ungesättigte Polyurethanacrylate mit Schmelzbereich von 50 bis 180 °C (EP-A-0 410 242).
- 20 - Blends von ungesättigten Polyurethanacrylaten mit ungesättigten kristallinen Polyestern zur Verbesserung der Blockfestigkeit (EP-A-0 585 742)
- Blends von ungesättigten Polyestern oder Polyacrylaten mit Polyurethan-Vinylethern (EP-A-0 636 669).
- 25 - Funktionelle Polyacrylate aus olefinisch ungesättigten Monomeren durch Umsetzung funktionell komplementärer Polyacrylate (EP-A-0 650 978).
- Eine Ausführungsform zu EP-A-0 650 978, wobei die Basispolymeren in einer Hochtemperaturpolymerisation hergestellt werden.

- Doppelbindungsfreie Polyacrylate, die über eine H-Übertragung auf photochemisch angeregte, copolymere Fotoinitiatoren vom Norrish-Typ II vernetzt werden können (DE-A-44 13 436).
- Doppelbindungsfreie Polyacrylate mit Dihydrodicyclopentadienolacrylat,
5 die über eine H-Übertragung auf photochemisch angeregte, copolymere Photoinitiatoren vom Norrish-Typ II vernetzt werden können (DE-A-e196 00 147).

Weitere geeignete Beispiele für Bestandteile, die mit aktinischer Strahlung härtbar
10 sind, gehen aus internationalen Patentanmeldungen hervor

- PCT/EP 96/05769:
Vernetzte polymere Verbindungen mit mindestens einer ethylenischen Doppelverbindung, im Gemisch mit organischen Verbindungen, die
15 mindestens ein H-Atom mit einer Bindungsenergie von max. 397 KJ/mol enthalten; oder
- PCT/EP97/07074:
Strahlenvernetzbares Acrylatpolymere, welche durch polymeranaloge
20 Umsetzung von Polyacrylaten mit Stoffen, durch die eine Gruppe eingeführt wird, die mit aktivischer Strahlung Radikale bildet, herstellbar sind.

Die erfindungsgemäße Slurry enthält mindestens einen der vorstehend
25 beschriebenen Bestandteile.

Die für die UV-Vernetzung benötigten Photoinitiatoren sind in der Regel bereits in den vorstehend beschriebenen Bindemitteln enthalten und werden in der Regel ausgewählt aus den vom Stand der Technik her bekannten Verbindungen.
30 Insbesondere finden Photoinitiatoren vom Norrish II-Typ Verwendung.

Photoinitiatoren dieser Art sind üblich und bekannt. Ihr Wirkungsmechanismus beruht auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten. Beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen.

Ein Beispiel für einen geeigneten Photoinitiator dieser Art ist 4-Hydroxybenzophenon. Es können aber auch Photoinitiatoren für die kationische Polymerisation verwendet werden. Beispielhaft sei hier auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen.

Ohne zugesetzte Photoinitiatoren sind Polymere laut DE-A-44 13 436 und DE-A-196 00 147 UV-härtbar. Zu besonders gut vernetzten Filmen führen Mischungen von ungesättigten Polymeren und Polymeren laut DE-A-44 13 436 und DE-A-196 00 147 mit besonders hohem Anteil an photochemisch anregbaren, copolymeren Photoinitiatoren vom Norrish-Typ II.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die vorstehend beschriebenen Bestandteile überwiegend oder ausschließlich in den festen Partikeln vorliegen.

Insbesondere die festen Partikel der erfindungsgemäßen Slurry können noch mindestens einen thermisch härtbaren und/oder mindestens einen mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktiverdünner enthalten.

25

Als thermisch härtbare Reaktiverdünner kommen alle niedermolekularen Verbindungen, Oligomere und Polymere in Betracht, welche mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen aufweisen und den festen Zustand des erfindungsgemäßen Pulverlacks und der erfindungsgemäßen Slurry nicht zerstören.

30

Beispiele geeigneter oligomerer und polymerer thermisch härtbarer Reaktiverdünner sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate, Polyester, 5 Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, (Meth)Acrylatdiole, Polyharnstoffe oder oligomere Polyole.

Werden diese Oligomere und Polymere als thermisch härtbare Reaktiverdünner 10 verwendet, enthalten sie vorzugsweise keine Carboxylgruppen.

Diese Oligomere und Polymere sind dem Fachmann bekannt, und zahlreiche geeignete Verbindungen sind am Markt erhältlich.

15 Von diesen oligomeren und polymeren thermisch härtbaren Reaktiverdünnern sind die Polyacrylate, die Polyester und/oder die acrylierten Polyurethane von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

Beispiele für besonders bevorzugte oligomere und polymere thermisch härtbare 20 Reaktiverdünner sind

1. Polyacrylate mit einer Hydroxylzahl von 40 bis 240, vorzugsweise 60 bis 210, insbesondere 100 bis 200, einer Säurezahl von 0 bis 35, Glasübergangstemperaturen von -35 bis + 85 °C und zahlenmittlere 25 Molekulargewichte M_n von 1500 bis 300.000.

Die Glasübergangstemperatur der Polyacrylate wird bekanntermaßen durch Art und Menge der eingesetzten Monomere bestimmt. Die Auswahl der Monomeren kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden

Formel I getroffen werden, nach welcher die Glasübergangstemperaturen näherungsweise berechnet werden können.

$$\begin{array}{l} n = x \\ 1/T_g = \sum_{n=1}^x W_n / T_{g_n}; \quad \sum_{n=1}^x W_n = 1 \end{array} \quad (I)$$

- T_g = Glasübergangstemperatur des Polyacrylatharzes
 W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers
 T_{g_n} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer
 x = Anzahl der verschiedenen Monomeren

Maßnahmen zur Steuerung des Molekulargewichts (z. B. Auswahl entsprechender Polymerisationsinitiatoren, Verwendung von Kettenübertragungsmitteln oder spezieller Verfahren der Polymerisation usw.) gehören zum Fachwissen und müssen hier nicht näher erläutert werden.

20

- 1.1 Besonders bevorzugte Polyacrylate sind herstellbar indem (a1) 10 bis 92, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, eines Alkyl- oder Cycloalkylmethacrylats mit 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 13 Kohlenstoffatomen im Alkyl- oder Cycloalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren, (a2) 8 bis 60, vorzugsweise 12,5 bis 50,0 Gew.-%, eines Hydroxyalkylacrylats oder eines Hydroxyalkylmethacrylats mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren, (a3) 0 bis 5, vorzugsweise 0,7 bis 3 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen aus diesen Monomeren und (a4) 0 bis 50, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, von von (a1), (a2) und (a3) verschiedenen, mit (a1), (a2)

30

und (a3) copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Mischungen aus solchen Monomeren zu Polyacrylaten der vorstehend angegebenen Spezifikation polymerisiert werden.

5 Beispiele geeigneter (a1)-Komponenten sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl- oder 2-Ethylhexylacrylat oder -methacrylat sowie Cyclohexyl-, tert.-Butylcyclohexyl- oder Isobornylacrylat oder -methacrylat.

10 Beispiele geeigneter (a2)-Komponenten sind Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutyl- oder Hydroxymethylcyclohexylacrylat oder -methacrylat oder Addukte von (Meth)Acrylsäure und Epoxiden wie Versatricsäure^R-glycidylester.

15 Beispiele geeigneter (a4)-Komponenten sind Vinylaromaten wie Styrol, Vinyltoluol, alpha-Methylstyrol, alpha-Ethylstyrol, kernsubstituierte Diethylstyrole, Isopropylstyrol, Butylstyrol und Methoxystyrole; Vinyl ether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether oder Isobutylvinylether; Vinylester wie Vinylacetat, 20 Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; oder Allyl ether wie Trimethylolpropanmono-, -di- oder -triallyl ether oder ethoxilierter oder propoxilierter Allylalkohol.

25 1.2 Weitere Beispiele besonders bevorzugter Polyacrylate werden in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 767 185 und den amerikanischen Patentschriften US-A- 5 480 493, 5 475 073 oder 5 534 598 beschrieben.

1.3 Weitere Beispiele besonders bevorzugter Polyacrylate werden unter der Marke Joncryl^R vertrieben, wie etwa Joncryl^R SCX 912 und 922,5.

1.4 Weitere Beispiele für besonders bevorzugte Polyacrylate sind solche, welche erhältlich sind, indem (a1) 10 bis 51 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 41 Gew.-%, 4-Hydroxy-n-butylacrylat oder -methacrylat oder eine Mischung hiervon, insbesondere aber 4-Hydroxy-n-butylacrylat, (a2) 0 bis 36 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, eines von (a1) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder der Methacrylsäure oder eines Gemisches hiervon, (a3) 28 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%, eines von (a1) und (a2) verschiedenen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Methacrylsäure mit mindestens vier Kohlenstoffatomen im Alkoholrest oder eines Gemisches solcher Monomeren, (a4) 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus solchen Säuren und (a5) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, eines von (a1), (a3) und (a4) verschiedenen ungesättigten Monomeren oder einer Mischung aus solchen Monomeren zu einem Polyacrylat mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 200, vorzugsweise von 100 bis 160, einer Säurezahl von 0 bis 35 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 1500 bis 10000 polymerisiert werden, wobei die Zusammensetzung der Komponente (a3) so gewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation dieser Komponente (a3) ein Polymethacrylat einer Glasübergangstemperatur von + 10 bis + 100 °C, vorzugsweise von + 20 bis + 60 °C, erhalten wird.

Beispiele geeigneter Komponenten (a2) sind Hydroxialkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure wie Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat, wobei die Wahl so zu treffen ist, daß bei alleiniger Polymerisation dieser Komponente (a2) ein Polyacrylat einer Glasübergangstemperatur von 0 bis + 80 °C, vorzugsweise von + 20 bis + 60 °C erhalten wird.

Beispiele geeigneter Komponenten (a3) sind aliphatische Ester der Methacrylsäure mit vier bis 20 Kohlenstoffatomen in Alkoholrest wie n-Butyl -, Isobutyl -, tert. - Butyl -, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylmethacrylat; oder cycloaliphatische Ester der Methacrylsäure wegen
5 Cyclohexylmethacrylat.

Beispiele geeigneter Komponenten (a4) sind Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

10 Beispiele geeigneter Komponenten (a5) sind vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, alpha-Alkylstyrol oder Vinyltoluol; Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure wie Methacrylamid und Acrylamid; Nitrile der Acrylsäure und Methacrylsäure; Vinylether oder Vinylester, wobei die Zusammensetzung dieser Komponente (a5) vorzugsweise so
15 zutreffend ist, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponenten (a5) ein Polyacrylat mit einer Glasübergangstemperatur von + 70 bis + 120 °C, insbesondere von + 80 bis + 100 °C resultiert.

1.5 Die Herstellung dieser Polyacrylate ist allgemein bekannt und wird
20 beispielsweise in dem Standardwerk Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seiten 24 bis 255, 1961, beschrieben.

2. Polyesterharze, welche herstellbar sind, indem (b1) mindestens eine
25 cycloaliphatische oder aliphatische Polycarbonsäure, (b2) mindestens ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Polyol mit mehr als zwei Hydroxylgruppen im Molekül, (b3) mindestens ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Diol und (b4) mindestens eine aliphatische, lineare oder verzweigte gesättigte Monocarbonsäure in einem molaren Verhältnis
30 von (b1) : (b2) : (b3) : (b4) = 1,0 : 0,2 bis 1,3 : 0,0 bis 1,1 : 0,0 bis 1,4,

vorzugsweise 1,0 : 0,5 bis 1,2 : 0,0 bis 0,6 : 0, 2 bis 0,9 zu einem Polyester oder Alkydharz umgesetzt werden.

5 Beispiele geeigneter Komponenten (b1) sind Hexahydrophthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder Sebacinsäure.

10 Beispiele geeigneter Komponenten (b2) sind Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Triethyloläthan und Glycerin.

15 Beispiele geeigneter Komponenten (b3) sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, 2-Methyl-2-propylpropandiol-1,3, 2-Methyl-2-butylpropandiol-1,3, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5, 2,2,5-Trimethylhexandiol-1,6, Hydroxy-pivalinsäureneopentylglykolester oder Dimethylolcyclohexan.

20 Beispiele geeigneter Komponenten (b4) sind 2-Ethylenhexansäure, Laurinsäure, Isooctansäure, Isononansäure oder Monocarbonsäuremischungen, welche aus Kokosfett oder Palmkernfett gewonnen werden.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Polyester und Alkydharze ist allgemein bekannt und wird beispielsweise in dem Standardwerk Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Band 14, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, 1963, Seiten 80 bis 89 und Seiten 99 bis 105, sowie in den Büchern: „Résines Alkydes-Polyesters“ von J. Bourry, Paris, Verlag Dunod, 1952, „Alkyd Resins“ von C. R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, New York,

1961, sowie „Alkyd Resin Technology“ von T. C. Patton, Interscience Publishers, 1962, beschrieben.

1. Polyurethane, wie sie in den Patentschriften EP-A-0 708 788, DE-A-44 01
5 544 oder DE-A-195 34 361 beschrieben werden.

Weitere Beispiele für geeignete thermisch härtpbarer Reaktivverdünner sind oligomere Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind
10 Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7-Oxanorbonen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch
15 Cracken erhalten werden (C₅-Schnitt); Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht M_w von 600 bis 1100 auf;

20 Weitere Beispiele geeigneter thermisch härtpbarer Reaktivverdünner sind verzweigte, cyclische und/oder acyclische C₉-C₁₆-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind, insbesondere Diethyloctandiole, sowie Cyclohexandimethanol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Neopentylglykol, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit.

25

Weitere Beispiele geeigneter thermisch härtpbarer Reaktivverdünner sind hyperverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin, Ditrिमethyloläthan, Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bis-
30 hydroxymethyl-butandiol-(1,4) (Homopentaerythrit). Die Herstellung dieser

Reaktivverdünner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hyperververzweigter und dendrimerer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und
5 F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

Als strahlenhärtbare Reaktivverdünner kommen niedermolekulare polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Beispiele
10 geeigneter Verbindungen dieser Art sind Ester der Acrylsäure mit Polyolen, wie Neopentylglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Pentaerythrittriacyrat oder Pentaerythrittetraacyrat; oder Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkylacrylaten mit Polyisocyanaten, insbesondere aliphatischen Polyisocyanaten.

15

Von den vorstehend beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden thermisch härtbaren Reaktiverdünnern sind die carboxylgruppenfreien Polyacrylate und Polymethacrylate, welche vorstehend unter der Ziffer 1.1 beschrieben werden, von ganz besonderem Vorteil und werden deshalb ganz besonders bevorzugt
20 verwendet.

Die festen Partikel der erfindungsgemäßen Slurry können einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die Aushärtung der Epoxidharze enthalten. Beispiele geeigneter Katalysatoren sind Phosphonium- und Tetraalkylammoniumsalze
25 organischer und anorganischer Säuren, Amine, Imidazol und Imidazolderivate. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Epoxidgruppen enthaltenden Bestandteile sowie der Carboxylgruppen enthaltenden Bestandteile, verwendet.

Beispiele geeigneter Phosphoniumsalze sind Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetrabutylphosphoniumbromid oder Tetrabutylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex. Diese und andere geeignete Phosphonium-Katalysatoren werden beispielsweise in den Patentschriften US-A-3,477,990 oder der US-A-3,341,580 beschrieben.

Beispiele geeigneter Tetraalkylammoniumsalze sind Cetyltrimethylammonium- und Dicetyldimethylammoniumbromid.

Beispiele geeigneter Imidazol-Katalysatoren sind 2-Styrylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol oder 2-Butylimidazol. Diese und weitere geeignete Imidazol-Katalysatoren werden in dem belgischen Patent Nr. 756,693 beschrieben.

Die festen Partikel der erfindungsgemäßen Slurry können neben den vorstehend beschriebenen wesentlichen Bestandteilen Additive enthalten, wie sie in Klarlacken üblicherweise verwendet werden. Hierbei ist es wesentlich, daß diese Additive die Glasübergangstemperatur T_g der Bindemittel nicht wesentlich absenken.

Beispiele geeigneter Additive sind Katalysatoren für die Vernetzung, Entschäumer, Haftvermittler, Additive zur Verbesserung der Untergrundbenetzung, Additive zur Verbesserung der Oberflächenglätte, Mattierungsmittel, Lichtschutzmittel, vorzugsweise UV-Absorber wie Hydroxyphenyltriazine oder HALS wie (Bis(1-alkyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate, Korrosionsinhibitoren, Biozide, Flammenschutzmittel oder Polymerisationsinhibitoren, wie sie in dem Buch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, im Detail beschrieben werden.

In der erfindungsgemäßen Slurry, insbesondere in ihren festen Partikeln, kann das Verhältnis von thermisch vernetzbaren Bestandteilen zu mit aktinischer Strahlung vernetzbaren Bestandteilen vorzugsweise innerhalb der vorstehend angegebenen Grenzen breit variieren. Es richtet sich in erster Linie danach, ob die erfindungsgemäße Slurry in erster Linie thermisch oder in erster Linie mit aktinischer Strahlung härtbar sein soll, sowie nach dem Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Slurry. So wird man eine erfindungsgemäße Slurry, welche in erster Linie mit aktinischer Strahlung härtbar ist, bereitstellen, wenn man Substrate beschichten will, die thermisch nur gering belastbar sind. Der Fachmann kann daher in jedem Einzelfall das geeignete Verhältnis aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

- 15 Die erfindungsgemäße Slurry enthält, bezogen auf ihre Gesamtmenge, die festen Partikel in einer Menge von 5 bis 80, vorzugsweise 10 bis 70, besonders bevorzugt 15 bis 60 und insbesondere 20 bis 50 Gew.-%.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Partikel weist keine verfahrenstechnischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den bekannten Methoden, wie sie beispielsweise in der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG "Pulverlacke", 1990, beschrieben werden, durch Homogenisieren und Dispergieren beispielsweise mittels eines Extruders oder Schneckenkneters. Nach ihrer Herstellung werden die erfindungsgemäßen festen Partikel oder Pulverlacke durch Vermahlen sowie gegebenenfalls durch Sichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

Zur Herstellung der Dispersion, d. h. erfindungsgemäßen Slurry, erfolgt eine Dispergierung der festen Partikel in einer wässrigen Phase. Die kontinuierliche Phase ist demgemäß vorzugsweise Wasser. Ggf. enthält die wäßrige Phase weitere

Bestandteile, durch die die festen Partikel dispergiert und die erfindungsgemäße Slurry stabilisiert wird. Durch weitere Hilfsstoffe können die erforderlichen anwendungstechnischen Eigenschaften hergestellt werden.

- 5 In der wäßrigen Phase können ionische und/oder nichtionische monomere und/oder polymere Tenside und Schutzkolloide enthalten sein. Die Auswahl erfolgt dabei unter Berücksichtigung der lacktechnischen Anforderungen an die gehärteten Filme.
- 10 Als günstig hat sich die Verwendung von polymeren Stoffen erwiesen, die den Bestandteilen der festen Partikel chemisch ähnlich sind und bei der Härtung mit aktinischer Strahlung und/oder der thermischen Härtung mit den in den festen Partikeln enthaltenen Bindemitteln covernetzen können.
- 15 Stoffe dieser Art sind z. B. für die erfindungsgemäße Slurry Polymere auf Basis von Polyacrylaten Polyacrylatschutzkolloide, die aus (Meth)-Acrylaten durch Copolymerisation mit (Meth)-Acrylsäure erhalten werden und bei denen ein Teil der Carboxylgruppen mit Glycidyl(meth)acrylat umgesetzt und ein weiterer Teil mit Stickstoffbasen neutralisiert wurde.
- 20 Besonders geeignet sind auch doppelbindungsfreie Bindemittel laut z. B. DE 44 13 436 und/oder DE 196 00 147, die mit Anteilen von (Meth)Acrylsäure polymerisiert wurden und die dann ganz oder zum Teil mit Stickstoffbasen neutralisiert wurden. Auch die Verwendung bindemittelähnlicher Dispergatoren,
- 25 die basische Gruppen aufweisen und mit Säuren (teil)neutralisiert wurden, ist erfindungsgemäß bevorzugt. Ein weiterer Vorzug der vorliegenden Erfindung besteht darin, sowohl kationische als auch anionische Stabilisierungen frei wählen zu können und z. B. das kostengünstigste oder chemisch leicht durchzuführende Prinzip wählen zu können, ohne, daß auf die Chemie der
- 30 Vernetzungsreaktion Rücksicht genommen werden muß. So sind z. B. die

Bindemittel nach DE 44 13 436 und DE 196 00 147 gegen die meisten chemischen Reaktionen inert und werden nur durch energiereiche Bestrahlung vernetzt. Solche Systeme lassen sich dann durch konventionelle Powderslurryverfahren auf verschiedene Substrate auftragen und bei höherer
5 Temperatur (oberhalb der Schmelztemperatur des Harzes) durch UV- oder Elektronenstrahlung härten.

Für die erfindungsgemäße Slurry auf Basis von Polyurethanen sind Polyurethanschutzkolloide besonders geeignet, die aus Isocyanaten, Polyolen,
10 Hydroxycarbonsäuren und Hydroxy-(meth)acrylaten und/oder Hydroxyvinylethern erhalten und mit Stickstoffbasen (teil-)neutralisiert werden. Die genannten Schutzkolloide haben eine gute dispergierende und häufig auch erwünschte verdickende Wirkung und werden bei der UV-Härtung mit den verschmolzenen Pulverteilchen covernetzt, woraus außergewöhnlich
15 wetterbeständige Lackierungen resultieren.

Es kommen aber auch kommerziell zugängliche Stoffe in Frage, wie anionische und kationische Seifen, nichtionische Tenside z. B. auf Basis von Polyoxyethylen/-propylen-Blockpolymeren oder Polyoxyethylenfettsäureestern. Geeignet sind auch Polyvinylpyrrolidon- und Polyvinylalkohol-Schutzkolloide,
20 die gut stabilisierend und verdickend wirken. Die Auswahl und ggf. die Kombination von verschiedenen Stoffen ist eine Optimierungsaufgabe, die dem Fachmann bekannt ist und erfolgt im Einzelfall nach den Anforderungen an die Dispersion, z. B. was Pumpfähigkeit, Fließverhalten, Viskosität oder Lagerbedingungen betrifft oder den Anforderungen an den gehärteten Lack, z. B.
25 bezüglich Wetterbeständigkeit, Überlackierbarkeit, Glanz und Zwischenhaftung.

Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthält die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Slurry wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker. Bevorzugt werden nichtionische Assoziativ-Verdicker eingesetzt. Das gilt
30 insbesondere, wenn pH-Werte von 4-7 einzuhalten sind.

Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker sind ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit sicherstellt und hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wäßrigen Medium fähig sind.

5

Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkylreste, wie z.B. Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste, wie z.B. Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt. Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether oder besonders bevorzugt Polyurethane

10

eingesetzt, die die hydrophoben Gruppen als Polymerbausteine enthalten.

Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die Polyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid.

15

Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder Polyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt ggf. alkylsubstituiertes 1,6-Hexamethyldiisocyanat, zur Verknüpfung der hydroxylgruppenterminierten Polyetherbausteine untereinander und zur Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben

20

Endgruppenbausteinen, die beispielsweise monofunktionelle Alkohole und/oder Amine mit den schon genannten langkettigen Alkylresten oder Arylalkylresten sein können.

25

Eine besonders bevorzugte Ausführung betrifft nichtionische Assoziativ-Verdicker, die photochemisch mit sich selbst und/oder den übrigen mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteilen reagieren können, wodurch eine weitere Verbesserung der Lackeigenschaften erreicht wird. Mit aktinischer Strahlung härtbare nichtionische Assoziativ-Verdicker lassen sich erhalten durch Einbau von Doppelbindungen oder Gruppen mit leicht abstrahierbaren H-

Atomen, wie Dicyclopentadienylgruppen und/oder Photoiniatorgruppen vom Norrish II-Typ, insbesondere Benzophenongruppen.

Die nichtionischen Verdicker können in Kombination mit ionischen Verdickern
5 verwendet werden. Diese enthalten üblicherweise anionische Gruppen und
basieren insbesondere auf speziellen Polyacrylatharzen mit Säuregruppen, die
teilweise oder vollständig neutralisiert sein können. Beispiele geeigneter ionischer
Verdicker sind aus dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bielemann, Wiley-
VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 31 bis 65, bekannt.

10

Diese Kombination von nichtionischen Verdickern und ionischen Verdickern
wird insbesondere dann angewandt, wenn die erfindungsgemäße Slurry ein
strukturviskoses Verhalten aufweisen soll.

15 Die Menge der zuzusetzenden Verdicker und das Verhältnis von ionischem zu
nichtionischem Verdicker richtet sich nach der gewünschten Viskosität der
erfindungsgemäßen Slurry, die wiederum von der benötigten Absetzstabilität und
den speziellen Bedürfnissen der Spritzapplikation vorgegeben werden. Der
Fachmann kann daher die Menge der Verdicker und das Verhältnis der
20 Verdicker-Typen zueinander anhand einfacher Überlegungen gegebenenfalls
unter Zuhilfenahme von Vorversuchen ermitteln.

Erfindungsgemäß wird ein Viskositätsbereich von 50 bis 1500 mPas bei einer
Scherrate von 1000 s^{-1} und von 150 bis 8000 mPas bei einer Scherrate von 10 s^{-1}
25 sowie von 180 bis 12000 mPas bei einer Scherrate von 1 s^{-1} eingestellt.

Dieses als „strukturviskos“ bekannte Viskositätsverhalten beschreibt einen
Zustand, der einerseits den Bedürfnissen der Spritzapplikation und andererseits
auch den Erfordernissen hinsichtlich Lager- und Absetzstabilität Rechnung trägt:
30 Im bewegten Zustand, wie beispielsweise beim Umpumpen der

erfindungsgemäßen Slurry in der Ringleitung der Lackieranlage und beim Versprühen, nimmt die erfindungsgemäße Slurry einen niederviskosen Zustand ein, der eine gute Verarbeitbarkeit gewährleistet. Ohne Scherbeanspruchung hingegen steigt die Viskosität an und gewährleistet auf diese Weise, daß der bereits auf dem zu lackierenden Substrat befindliche Lack eine verringerte
5 Neigung zum Ablaufen an senkrechten Flächen zeigt („Läuferbildung“). In gleicher Weise führt die höhere Viskosität im unbewegten Zustand, wie etwa bei der Lagerung, dazu, daß ein Absetzen der festen Partikel größtenteils verhindert wird oder ein Wiederaufrühren der während der Lagerzeit nur schwach
10 abgesetzten erfindungsgemäßen Pulverslurry gewährleistet ist.

Die erfindungsgemäße Slurry kann ferner Dispergierhilfsmittel enthalten. Beispiele sind u. a. Aryl-Polyglycolether, Octylphenolethocylate (teilweise hydriert).

15 Zu den bevorzugt in Komponente B einsetzbaren Dispergierhilfsmitteln zählen u. a. Polyurethane.

Diese können vorzugsweise aus

20

1. wenigstens einer organischen Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,
2. einem monofunktionalen Ether und
3. einem Polyisocyanat

25

bestehen.

Die organische Komponente der Polyurethanzusammensetzung umfaßt ein Polyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon.

Ggfs. kann ein trifunktionales Hydroxylgruppen enthaltendes Monomer eingesetzt werden.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polyurethan

5

1. wenigstens eine organische Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,
2. einen nicht-ionischen Stabilisator der hergestellt wird durch Reaktion
 - 2.1 eines monofunktionalen Polyethers mit einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente zur Erzeugung eines Isocyanatzwischenproduktes und
 - 2.2 einer Komponente mit wenigstens einer aktiven Amin- und wenigstens zwei aktiven Hydroxylgruppen und
3. wenigstens einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente.

15

Die organische Komponente umfaßt vorzugsweise Polyetherpolyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon.

Die Polyesterkomponente kann hergestellt werden durch Reaktion wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einer Alkoholkomponente, wobei der Alkohol wenigstens zwei Hydroxylgruppen enthält. Die Carbonsäurekomponente enthält zwei oder mehr Carboxylgruppen.

Zusätzlich zu den Carbonsäuren kann das Polyesterharz auch ein oder mehr niedermolekulare Diole oder Triole enthalten. Einsetzbar ist grundsätzlich jedes Polyol.

Die eingesetzten Polyesterharze oder Gemische der Polyesterharze enthalten vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen. Dies wird bewirkt durch Zusatz eines Überschusses an Polyolen.

Zur Synthese der Polyester können sowohl Monocarbonsäuren als auch Monoalkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Monocarbonsäuren und/oder Monoalkohole jedoch in einer sehr geringen Gewichtsmenge in dem Polyesterharz enthalten.

Die vorzugsweise eingesetzten Polyesterdiolkomponenten umfassen zwischen 20 und 80 Gew.-% des Polyurethanharzes. Vorzugsweise liegen die Mengen zwischen 50 und 70 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt werden 55 bis 65 Gew.-%.

Zur Herstellung des Polyurethans werden Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 5000 eingesetzt. Bevorzugt werden Molekulargewichte zwischen 1000 und 3500.

Zusätzlich zu den Polyesterdiolen können die Polyurethanharze weitere organische Komponenten mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen enthalten. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Diole und Triole, Thiole und/oder Amine oder Gemische dieser Stoffe. Die Komponenten, die zur Synthese der Polyesterkomponente eingesetzt werden, können auch als separate Komponenten hier zum Einsatz kommen. D.h., als zusätzliche organische Komponente in dem Polyurethan kommen auch Di- oder Trialkohole, wie z.B. Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol in Betracht.

Das Molekulargewicht der eingesetzten Diole und/oder Triole in dem Polyurethanharz liegt zwischen 0 und 20 Gew.-%. Bevorzugt werden 1 bis 6 Gew.-%.

Das Polyurethanharz enthält ferner Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate. Die Isocyanate liegen zwischen 5 und 40 Gew.-% bezogen auf die

Polyurethanmasse. Besonders bevorzugt werden 10 bis 30 Gew.-% und ganz besonders 10 bis 20 Gew.-%. Zur Herstellung des Polyurethans wird schließlich ein monofunktioneller Polyether eingesetzt.

- 5 In einer zweiten Variante wird ein nicht-ionischer Stabilisator hergestellt, in dem vorzugsweise ein monofunktionaler Polyether mit einem Diisocyanat zur Reaktion gebracht wird. Das entstandene Reaktionsprodukt wird sodann mit einer Komponente umgesetzt, die wenigstens eine aktive Aminogruppe und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

10

In einer besonderen Ausführungsform umfaßt das Polyurethan ein Reaktionsprodukt aus:

1. Einem Polyesterpolyol, welches seinerseits ein Reaktionsprodukt aus einer Carbonsäure mit wenigstens zwei Carboxylgruppen und einer
15 Komponente mit wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
2. wenigstens einer niedermolekularen Komponente mit wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
3. wenigstens einer polyisocyanathaltigen Komponente,
- 20 4. einem nicht-ionischen Stabilisator, hergestellt durch Reaktion eines monofunktionalen Ethers mit einem Polyisocyanat und anschließender Umsetzung des erhaltenen Reaktionsprodukts mit einer Komponente, die wenigstens eine aktive Amin- und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

25

In einer vierten Variante umfaßt das Polyurethan ein Reaktionsprodukt aus

1. einem Polyesterpolyol,
2. wenigstens einem niedermolekularen Diol oder Triol,
- 30 3. einem Polyisocyanat,

4. einem Trihydroxygruppen enthaltenden Monomer und
5. einem monofunktionalen Hydroxygruppen enthaltenden Polyether.

Die Polyester werden synthetisiert mit den oben beschriebenen
5 Carboxylsäurekomponenten und einem Überschuß an Polyolen. Der Überschuß
an Polyolen wird so gewählt, daß vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen
entstehen. Die Polyole haben vorzugsweise eine Hydroxylfunktionalität von
wenigstens zwei.

- 10 Das Polyesterharz besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren Polyolen,
vorzugsweise aus einem Diol. Vorzugsweise eingesetzte Diole sind
Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol und
Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol oder andere Glykole, wie Bisphenol-A,
Cyclohexandimethanol, Caprolactondiol, hydroxyalkyliertes Bisphenol und
15 ähnliche Verbindungen.

Die niedermolekularen vorzugsweise erfindungsgemäß eingesetzten Diole sind
aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu zählen aliphatische Diole,
vorzugsweise Alkylenpolyole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür
20 sind 1,4-Butandiol, cycloaliphatische Diole, wie 1,2-Cyclohexandiol und
Cyclohexandimethanol.

Als organische Polyisocyanate kommen erfindungsgemäß vorzugsweise solche in
Betracht, die wenigstens zwei Isocyanatgruppen umfassen. Insbesondere werden
25 die Isocyanate bevorzugt, z.B. p-Phenylendiisocyanate, Biphenyl 4,4'-
Diisocyanate, Toluoldiisocyanate, 3,3'-Dimethyl-4,4' Biphenylendiisocyanate,
1,4-Tetramethylendiisocyanate, 1,6-Hexamethylendiisocyanate, 2,2,4-
Trimethylhexan-1,6-Diisocyanate, Methylen-bis-(phenylisocyanate), 1,5-
Naphthalendiisocyanate, Bis(isocyanatoethylfumarate), Isophorondiisocyanate
30 und Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanate).

Neben den genannten Diisocyanaten werden auch andere multifunktionale Isocyanate verwendet. Beispiele sind 1,2,4 Benzentriisocyanate und Polymethylenpolyphenylisocyanate.

5

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von aliphatischen Diisocyanaten, z.B. 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,4-Butylen-diisocyanat, Methylen-bis(4-cyclohexylisocyanat) und Isophorondiisocyanat.

- 10 Längerkettige Polyurethanharze können erhalten werden durch Kettenverlängerung mit diol- und/oder triolgruppenenthaltenden Komponenten. Besonders bevorzugt werden Kettenverlängerungsmittel mit wenigstens zwei aktiven Hydrogengruppen, z.B. Diolen, Thiolen, Diaminen oder Gemischen dieser Stoffe, z.B. Alkanolaminen, Aminoalkylmercaptanen, 15 Hydroxyalkylmercaptanen und ähnlichen Verbindungen.

Beispiele für als Kettenverlängerungsmittel eingesetzte Diole sind 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethylol und 1,4-Butandiol. Ein besonders bevorzugtes Diol ist Neopentylglykol.

20

Die einsetzbaren Polyether sind vorzugsweise mono- oder difunktionelle Polyether. Zu den monofunktionellen zählen beispielsweise solche, die hergestellt werden durch Polymerisation von Ethylenoxiden, Propylenoxiden oder Gemischen hiervon.

25

- Das beschriebene Polyurethanprodukt kann mit den vorstehend beschriebenen Vernetzungsmitteln für die thermische Vernetzung vermischt werden. Vorzugsweise werden die Aminoplastharze, z.B. Melaminharze, verwendet. Ebenso können Kondensationsprodukte anderer Amine und Amide eingesetzt 30 werden, z.B. Aldehydkondensate von Triazinen, Diazinen, Triazolen, Guanidinen,

Guanaminen oder alkyl- und arylsubstituierte Derivate solcher Komponenten. Einige Beispiele solcher Komponenten sind N,N'-Dimethylharnstoff, Dicyandiamide, 2-Chloro-4,6-Diamino-1,3,5-Triazine, 6-Methyl-2,4-Diamino-1,3,5-Triazine, 3,5-Diamino-Triazole, Triaminopyrimidine, 2-Mercapto-4,6-Diaminopyrimidine, 2,4,6-Triethyltriamino-1,3,5-Triazine und ähnliche Stoffe.

Als Aldehyd kommen vorzugsweise Formaldehyde in Betracht. Ebenso können Acetaldehyde, Crotonaldehyde, Acrolein, Benzaldehyde, Furfural zum Einsatz kommen.

Die Amin-Aldehydkondensationsprodukte können Methylol oder ähnliche Alkoholgruppen enthalten. Beispiele für einsetzbare Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Benzylalkohol und aromatische Alkohole, cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol, Monoether oder Glykole sowie substituierte Alkohole, z.B. 3-Chloropropanol.

Die beschriebenen Vernetzungsmittel sind in der Polyurethandispersion in Mengen von 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% vorhanden.

Das erhaltene Polyurethan kann in der erfindungsgemäßen Slurry mit einem Anteil von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% vorhanden sein.

Aus den festen Partikeln und der wäßrigen Phase kann durch Naßvermahlung oder durch Einrühren der trocken vermahlenen festen Partikel die erfindungsgemäße Slurry hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung einer Vordispersion. Dazu werden die festen Partikel vor oder nach den vorstehend beschriebenen Hilfsstoffen und

Additiven in Wasser eindispersiert, z. B. unter einem schnellaufenden Dissolver. Es ist auch möglich, Additive und Hilfsstoffe zunächst nur teilweise zuzugeben und vor oder nach einer Nachdispersierung und/oder Naßvermahlung nachzudosieren. In bestimmten Fällen ist die Vordispersierung direkt
5 verarbeitbar, in der Regel wird sie zur Einstellung der erwünschten Feinteiligkeit in geeigneten Mühlen, z. B. Rührwerkskugelmühlen nachvermahlen. Nach der Dispersierung wird ggf. auf ein gewünschtes Korngrößenspektrum vermahlen, ggf. der pH-Wert auf den in Abhängigkeit des Systems ermittelte Wert eingestellt und filtriert. Ein spezieller Vorteil der erfindungsgemäßen Pulverslurry, im
10 Vergleich zu Pulverlacken, liegt darin, daß auch ein sehr feinteiliges Korngrößenspektrum verarbeitet werden kann, z. B. mit 1-3 µm, bei dem Pulverlacke nicht mehr applizierbar sind, mit dem Resultat einer Oberflächengüte (Verlauf) die mit Pulvern nicht erreichbar ist.

15 Nach der Dispersierung der festen Partikel in der wäßrigen Phase wird der pH-Wert vorzugsweise auf 4,0 bis 7,0, besonders bevorzugt auf 5,5 bis 6,5 eingestellt.

Die mittlere Korngröße liegt zwischen 1 und 200 µm, vorzugsweise unter 20
20 µm, besonders bevorzugt bei 2 bis 10 µm. Der Festkörpergehalt der erfindungsgemäßen Slurry liegt insbesondere zwischen 20 und 50 %.

Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen der trockenen festen Partikel in das Wasser 0 bis 5 Gew.% eines
25 Entschäumergemisches, eines Ammonium- und/oder Alkalisalzes, eines carboxylfunktionellen oder nichtionischen Dispersierhilfsmittels, Netzmittels und/oder Verdickergemisches sowie der anderen Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Entschäumer, Dispersierhilfs-, Netz- und/oder Verdickungsmittel zunächst in Wasser dispersiert. Dann werden kleine
30 Portionen der festen Partikel eingerührt. Anschließend werden noch einmal

Entschäumer, Dispergierhilfs-, Verdickungs- und Netzmittel eindispersiert. Abschließend werden nochmals in kleinen Portionen feste Partikel eingebracht.

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit
5 Aminenz, besonders im Fall anionisch stabilisierter erfindungsgemäßer Slurries. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, daß eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.

10 Es sind aber auch die in der oben beschriebenen Weise kationisch stabilisierte Dispersionen möglich, bei denen die Einstellung des pH-Wertes mit Säuren, bevorzugt leichtflüchtigen Carbonsäuren, erfolgt. Besonders geeignet sind auch doppelbindungsfreie Bindemittel laut z. B. DE 44 13 436 und/oder DE 196 00
15 147 die mit Anteilen von (Meth)Acrylsäure polymerisiert wurden und die dann ganz oder zum Teil mit Stickstoffbasen neutralisiert wurden. Auch die Verwendung bindemittelähnlicher Dispergatoren, die basische Gruppen aufweisen und mit Säuren (teil)neutralisiert wurden, ist von Vorteil. Ein Vorzug der vorliegenden Erfindung besteht darin, sowohl kationische als auch anionische
20 Stabilisierungen frei wählen zu können und z. B. das kostengünstigste oder chemisch leicht durchzuführende Prinzip wählen zu können, ohne, daß auf die Chemie der Vernetzungsreaktion Rücksicht genommen werden muß. So sind z. B. die Bindemittel nach DE 44 13 436 und DE 196 00 147 gegen die meisten chemischen Reaktionen inert und werden nur durch energiereiche Bestrahlung vernetzt. Solche Systeme lassen sich dann durch konventionelle
25 Powderslurryverfahren auf verschiedene Substrate auftragen und bei höherer Temperatur (oberhalb der Schmelztemperatur des Harzes) durch UV- oder Elektronenstrahlung härten.

Die erfindungsgemäße Slurry kann indes auch hergestellt werden, indem ionisch
30 stabilisierbare Bindemittel und die Vernetzungsmittel sowie gegebenenfalls die

Additive und Reaktivverdünner in organischer Lösung gemischt und zusammen mit Hilfe von Neutralisationsmitteln in Wasser nach dem Sekundärdispersionsverfahren dispergiert werden. Sodann wird mit Wasser unter Rühren verdünnt. Es bildet sich zunächst eine Wasser-in-Öl-Emulsion aus, die bei
5 weiterer Verdünnung in eine Öl-in-Wasser-Emulsion umschlägt. Dieser Punkt wird im allgemeinen bei Festkörpergehalten von < 50 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, erreicht und ist äußerlich an einem stärkeren Abfall der Viskosität während der Verdünnung erkennbar.

- 10 Die so erhaltene, noch lösemittelhaltige Emulsion wird anschließend durch azeotrope Destillation von Lösemitteln befreit.

Die Destillationstemperatur richtet sich in erster Linie nach der Glasübergangstemperatur T_g der Bindemittel. Um Koagulate, d.h. ein Verfließen
15 der Partikel zu einer separaten kontinuierlichen organischen Phase, während der Destillation zu vermeiden, ist es wesentlich, die Destillationstemperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g zu halten. Die Glasübergangstemperatur ist ersatzweise auch über die Mindestfilmbildetemperatur der Dispersion beschreibbar. Die Mindestfilmbildetemperatur kann ermittelt werden, indem die
20 Dispersion mittels einer Rakel auf eine Glasplatte aufgezogen und auf einem Gradientenofen erwärmt wird. Die Temperatur, bei der die pulverförmige Schicht verfilmt, wird als Mindestfilmbildetemperatur bezeichnet.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Mindestfilmbildetemperatur mehr
25 als 20 °C, insbesondere mehr als 30 °C beträgt.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die zu entfernden Lösemittel bei einer Destillationstemperatur unterhalb 70 °C, bevorzugt unterhalb 50 °C und insbesondere unterhalb 40 °C abdestilliert werden. Gegebenenfalls wird der

Destillationsdruck hierbei so gewählt, daß bei höhersiedenden Lösemitteln dieser Temperaturbereich eingehalten wird.

Im einfachsten Fall kann die azeotrope Destillation dadurch bewerkstelligt werden, daß man die Emulsion bei Raumtemperatur im offenen Gefäß während
5 mehrerer Tage rührt. Im bevorzugten Fall wird die lösemittelhaltige Emulsion in einer Vakuumdestillation von den Lösemitteln befreit.

Die abgedunstete oder abdestillierte Menge an Wasser und Lösemitteln werden
10 zur Vermeidung von hohen Viskositäten durch Wasser ersetzt. Die Zugabe des Wassers kann vorher, nachher oder auch während des Abdunstens oder der Destillation durch portionsweise Zugabe erfolgen.

Nach Verlust der Lösemittel steigt die Glasübergangstemperatur T_g der
15 dispergierten Teilchen an, und es bildet sich anstelle der bisherigen lösemittelhaltigen Emulsion (flüssig-in-flüssig-Dispersion) eine fest-in-flüssig-Dispersion - die erfindungsgemäße Slurry - aus.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlacke wird die erfindungsgemäße
20 Slurry auf das zu beschichtende Substrat appliziert. Hierbei brauchen keine besonderen Maßnahmen ergriffen zu werden, sondern die Applikation kann nach den üblichen und bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem bei der Automobilерstlackierung angewandten Naß-in-naß-Verfahren, erfolgen, was ein weiterer besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Slurry ist.

25 Noch ein weiterer besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Slurry liegt darin, daß sie nicht nur für die Herstellung von einschichtigen Klarlackierungen, sondern auch von mehrschichtigen Klarlackierungen geeignet ist, wobei sie vorzugsweise zur Herstellung der obersten Schicht verwendet wird. Zur
30 Herstellung dieser mehrschichtigen Klarlackierungen kann sie mit allen üblichen

und bekannten Klarlacken kombiniert werden. Die betreffenden mehrschichtigen Klarlackierungen weisen eine sehr gute Zwischenschichthaftung auf.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die einer kombinierten
5 Härtung unter Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung zugänglich sind
in Betracht, das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil,
Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und
harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel.
Demnach ist die erfindungsgemäße Slurry auch für Anwendungen außerhalb der
10 Automobillackierung geeignet, insbesondere für die Lackierung von Möbeln und
die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating.
Insbesondere ist die erfindungsgemäße Slurry als Überzug von Basislacken
geeignet, vorzugsweise in der Automobilindustrie. Besonders geeignet ist sie als
Klarlack über Wasserbasislacken auf Basis von Polyestern, Polyurethanharzen
15 und Aminoplastharzen.

Nach ihrer Applikation trocknet die erfindungsgemäße Slurry problemlos auf und
zeigt bei der Verarbeitungstemperatur, in der Regel bei Raumtemperatur, kein
Verfilmen. D.h., die als Naßschicht applizierte erfindungsgemäße Slurry lüftet bei
20 Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen unter Wasserabgabe ab, ohne
daß die darin enthaltenen Partikel ihre ursprüngliche feste Form verändern. Der
pulverförmige feste Film läßt das Restwasser leichter Abdampfen als ein
verfließender Naßfilm. Dadurch wird die Gefahr von im gehärteten Film
eingeschlossenen Blasen von verdampftem Wasser („Kochen“) vermindert.
25 Außerdem ist die Neigung zum „mudcracking“ ausgesprochen gering.
Überraschend ist hierbei der Befund, daß die erfindungsgemäßen Slurries eine
umso geringere Neigung zu „mudcracking“ haben, je höher ihre Partikelgrößen
sind.

In dem nachfolgenden Härtungsschritt wird die nun weitgehend wasserfreie Pulverschicht geschmolzen und zur Vernetzung gebracht. In manchen Fällen kann es von Vorteil sein, den Verlaufsprozess und die Vernetzungsreaktion mit einem zeitlichen Versatz ablaufen zu lassen, indem ein Stufenheizprogramm oder eine
5 sogenannte Aufheizrampe gefahren wird. Die geschmolzene Schicht wird dann durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Licht, gehärtet. Der Strahlenhärtung folgt eine thermische Härtung nach, bei der auch die substratnahen Bereiche der Klarlackschicht und/oder bei dreidimensionalen Objekten die Schattenbereiche vollständig ausgehärtet werden. Im allgemeinen
10 wird die thermische Härtung bei Temperaturen zwischen 120 und 160 °C durchgeführt. Die entsprechende Einbrennzeit liegt zwischen 1 und 60 Minuten. Hierbei zeigt sich der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Slurry, nämlich daß sie über das Verhältnis von thermisch härtbaren Bestandteilen zu mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteilen einfach und genau auf die
15 thermische Belastbarkeit und/oder die dreidimensionale Gestalt des zu beschichtenden Substrats abgestimmt werden kann. So wird man bei einem dreidimensionalen Objekt, das große Schattenbereiche aufweist, den Schwerpunkt auf die thermische Härtung legen und die Strahlenhärtung nur für eine erste partielle Vernetzung anwenden. Handelt es sich dagegen um ein
20 planares, thermisch nur wenig belastbares Substrat wird man in der Hauptsache die Strahlenhärtung anwenden. Zwischen diesen beiden Extremen ist jede Abstufung denkbar und auch ausführbar. Es ist indes erfindungsgemäß auch möglich, die thermische Härtung – zumindest teilweise – vor der Härtung mit aktinischer Strahlung durchzuführen oder beide Härtungsmethoden gleichzeitig
25 anzuwenden. Desweiteren ist es erfindungsgemäß, die beiden Härtungsmethoden alternierend anzuwenden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Schichtdicken von 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 60, besonders bevorzugt 20 bis 50 µm, höchst bevorzugt 25
30 bis 45 µm erreicht werden. Lackierungen mit vergleichbarer Qualität konnten bis-

her nach dem Stand der Technik unter Einsatz von Pulverklarlacken nur durch Auftrag von Schichtdicken von 65 bis 80 μm erreicht werden.

Der hierbei resultierende Klarlack weist hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften auf. So haftet der erfindungsgemäße Klarlack fest auf allen üblichen und bekannten Basislackschichten oder auf den vorstehend genannten Substraten. Er ist von hohem Glanz, glatt, kratzfest, witterungsbeständig und frei von Störungen.

10

Beispiele 1 bis 3

Herstellung erfindungsgemäßer Pulverklarlack-Slurries

15 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Slurries wurde als thermisch härtpbares Bindemittel ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylat verwendet, welches 23 Gew.-% Glycidylmethacrylat, 7 Gew.-% Ethylhexylacrylat, 47 Gew.-% Methylmethacrylat, 9 Gew.-% tert.-Butylcyclohexylacrylat und 14 Gew.-% Styrol einpolymerisiert enthielt.

20

Als UV-härtpbares Bindemittel wurde das vorstehend genannte Bindemittel verwendet, dessen Epoxidgruppen vollständig mit Acrylsäure umgesetzt worden waren.

25 Als Vernetzungsmittel für die thermische Härtung wurde Dodecandicarbonsäure verwendet.

Als Photoinitiator wurde Irgacure® 2959 der Firma Ciba-Geigy verwendet.

Die Tabelle gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung der festen Partikel der erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Slurries 1 bis 3.

Tabelle 1: Die Zusammensetzung der festen Partikel der erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Slurries

Bestandteil	Beispiel 1 (Gew.-Tle.)	Beispiel 2 (Gew.-Tle.)	Beispiel 3 (Gew.-Tle.)
Epoxidharz	63,6	42,4	21,2
Dicarbonsäure	11,4	7,6	3,8
Acryliertes Harz	25	50	75
Photoinitiator	1	2	3

Die festen Partikel der Beispiele 1 bis 3 wurden, wie in der deutschen Patentschrift DE-A-196 18 657 beschrieben, durch Extrusion der Bestandteile und Naßvermahlung der resultierenden Gemische hergestellt. Hierbei wurden den Gemischen noch ein Schutzkolloid (Copolymer von Vinylpyrrolidon und Vinylpropionat) zugesetzt. Die resultierenden erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Slurries 1 bis 3 wiesen einen Gehalt an festen Partikeln von 45 Gew.-% auf.

Die erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Slurries 1 bis 3 wurden mit Hilfe einer Becher-Spritzpistole auf Bonderbleche appliziert. Die resultierenden Naßschichten wurden während 5 Minuten bei 60 °C vorgetrocknet. Anschließend wurden die Schichten während 20 Minuten bei 140 °C thermisch gehärtet und danach während 10 Minuten mit einer 120W Quecksilberdampflampe belichtet.

Es resultierten harte, hoch glänzende, ausgesprochen glatte und chemikalienbeständige Klarlacke einer Stärke von 42 bis 43 μm .

Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht über durchgeführten Untersuchungen und die hierbei erhaltenen Ergebnisse. Zur Prüfung der Chemikalienbeständigkeit wurden die Klarlacke definiert der Schädigung durch Chemikalien ausgesetzt. Diese wurden während 30 Minuten bei 60 °C einwirken gelassen. Nach 24 Stunden wurde visuell begutachtet, ob eine Schädigung, erkennbar an Flecken, eingetreten war.

10

Tabelle 2: Die Prüfung der Härte und der Chemikalienbeständigkeit

Beispiel Nr.	Bleistifthärte (DIN 46 453)	Chemikalienbeständigkeit bei 60 °C			
		H ₂ SO ₄ 1 %-ig	NaOH 1 %-ig	Pankreatin	H ₂ O
1	H - 2H	-	-	-	+
2	2H	-	-	+	+
3	3H	-	+	+	+

- = erkennbare Flecken

+ = keine Flecken zu erkennen

25

Die Ergebnisse der Tabelle 2 untermauern die hohe Härte und Chemikalienbeständigkeit der erfindungsgemäßen Klarlacke.

30

Patentansprüche

1. Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Pulverslurry mit
 - 5 (I) Bestandteilen, welche funktionelle Gruppen (A) enthalten, die sie mit aktinischer Strahlung härtbar machen, und Bestandteilen, welche komplementäre funktionelle Gruppen (B) enthalten, die sie thermisch härtbar machen, im Gewichtsverhältnis von 50 : 1 bis 1 : 50
 - 10 und/oder mit
 - (II) Bestandteilen, welche die funktionellen Gruppen (A) und (B), die sie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar machen, im
 - 15 molaren Verhältnis von 100 : 1 bis 1 : 100 enthalten.
2. Die Pulverslurry nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gehalt an festen Partikeln von 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, hat.
- 20 3. Die Pulverslurry nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile mit den funktionellen Gruppen (A) und die Bestandteile mit den funktionellen Gruppen (B) gemeinsam in den festen Partikeln vorliegen.
- 25 4. Die Pulverslurry nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile mit den funktionellen Gruppen (A) und die Bestandteile mit den funktionellen Gruppen (B) in voneinander verschiedenen festen Partikeln vorliegen.
- 30

5. Die Pulverslurry nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie thermisch härtbare feste Partikel und mit aktinischer Strahlung härtbare Dispersionen und/oder Emulsionen enthält.
- 5 6. Die Pulverslurry nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie thermisch härtbare feste Partikel und thermisch härtbare Dispersionen und/oder Emulsionen enthält.
7. Die Pulverslurry nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß
10 sie thermisch härtbare und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Dispersionen und/oder Emulsionen enthält.
8. Die Pulverslurry nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Polyacrylate, Polyester, Alkydharze, und/oder Polyurethane
15 als thermisch härtbare Bindemittel und (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate und/oder Silikonacrylate und/oder die entsprechenden Methacrylate als mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel enthalten.
20
9. Die Pulverslurry nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie Vernetzungsmittel für die thermische Härtung und Photoinitiatoren enthält.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung einer thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverslurry durch Vermischen ihrer Bestandteile in der Schmelze, Vermahlen der resultierenden Mischung zu festen Partikeln, gegebenenfalls gefolgt von der Naßvermahlung der festen Partikel, und Dispergieren der festen Partikel in einer wäßrigen Phase, dadurch
30 gekennzeichnet, daß man hierbei

- 5 (I) Bestandteile, welche funktionelle Gruppen (A) enthalten, die sie mit aktinischer Strahlung härter machen, und Bestandteile, welche komplementäre funktionelle Gruppen (B) enthalten, die sie thermisch härter machen, und/oder
- (II) Bestandteile, welche die funktionellen Gruppen (A) und (B) enthalten, die sie thermisch und mit aktinischer Strahlung härter machen
- 10 verwendet.
11. Verfahren zur Herstellung einer strukturviskosen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härteren Pulverslurry durch
- 15 1) Emulgieren einer organischen Lösung, enthaltend
- (1.1) thermisch härtere Bestandteile und
- 20 (1.2) mit aktinischer Strahlung härtere Bestandteile und/oder
- (1.3) thermisch und mit aktinischer Strahlung härtere Bestandteile
- 25 wodurch eine Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser resultiert,
- 2) Entfernen des organischen Lösemittels oder der organischen Lösemittel und

- 3) teilweisen oder völligen Ersatz des entfernten Lösemittelvolumens durch Wasser, wodurch eine Pulverklarlack-Slurry mit festen sphärischen Partikeln resultiert,

5 dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverslurry

- 4) noch mindestens ein ionischer, insbesondere anionischer, Verdicker und mindestens ein nicht ionischer Assoziativ-Verdicker zugesetzt wird.

10

12. Das Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei mit Wasser mischbare organische Lösemittel verwendet.

15

13. Das Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die organischen Lösemittel bei Temperaturen entfernt, welche unterhalb der Glasatemperatur T_g der Bindemittel liegt.

20

14. Verwendung der Pulverslurry gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder der gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13 hergestellten Pulverslurry für die Herstellung von Klarlacken für die Automobilerst- und die Automobilreparaturlackierung, die industrielle Lackierung, inclusive Coil Coating und Container Coating, und die Möbellackierung.

25

15. Klarlack, hergestellt aus der Pulverslurry gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder der gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13 hergestellten Pulverslurry.

30

16. Verwendung des Klarlacks gemäß Anspruch 15 für die Herstellung ein- oder mehrschichtiger Klarlackierungen in der Automobilerst- und der Automobilreparaturlackierung und der industriellen Lackierung.

17. Formteile, insbesondere aus Metall, Glas, Holz und/oder Kunststoff,
welche mit einer ein- oder mehrschichtigen Klarlacklackierung
beschichtet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die oder mindestens eine
5 der Klarlackschicht(en) aus dem Klarlack gemäß Anspruch 15 hergestellt
worden ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/00836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 261 664 A (COATES BROTHERS PLC) 26 May 1993 (1993-05-26) abstract page 9, paragraph 1 ----	1
A	EP 0 033 896 A (BASF) 19 August 1981 (1981-08-19) abstract ----	1
A	EP 0 844 286 A (MORTON INTERNATIONAL INC.) 27 May 1998 (1998-05-27) cited in the application ----	1
A	DE 196 18 657 A (BASF LACKE + FARBEN) 2 January 1997 (1997-01-02) cited in the application abstract -----	1, 14-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 2000

Date of mailing of the international search report

30/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00836

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2261664	A	26-05-1993	NONE	
EP 33896	A	19-08-1981	DE 3005036 A DE 3161810 D	27-08-1981 09-02-1984
EP 844286	A	27-05-1998	US 5922473 A CA 2225512 A US 6017640 A US 6005017 A	13-07-1999 26-06-1998 25-01-2000 21-12-1999
DE 19618657	A	02-01-1997	AU 5894396 A BR 9608453 A CA 2220465 A CN 1184495 A WO 9637561 A EP 0826018 A JP 11509563 T ZA 9603850 A	11-12-1996 05-01-1999 28-11-1996 10-06-1998 28-11-1996 04-03-1998 24-08-1999 21-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00836

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D5/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 261 664 A (COATES BROTHERS PLC) 26. Mai 1993 (1993-05-26) Zusammenfassung Seite 9, Absatz 1	1
A	EP 0 033 896 A (BASF) 19. August 1981 (1981-08-19) Zusammenfassung	1
A	EP 0 844 286 A (MORTON INTERNATIONAL INC.) 27. Mai 1998 (1998-05-27) in der Anmeldung erwähnt	1
A	DE 196 18 657 A (BASF LACKE + FARBEN) 2. Januar 1997 (1997-01-02) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1, 14-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"8" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Mai 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00836

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2261664 A	26-05-1993	KEINE	
EP 33896 A	19-08-1981	DE 3005036 A DE 3161810 D	27-08-1981 09-02-1984
EP 844286 A	27-05-1998	US 5922473 A CA 2225512 A US 6017640 A US 6005017 A	13-07-1999 26-06-1998 25-01-2000 21-12-1999
DE 19618657 A	02-01-1997	AU 5894396 A BR 9608453 A CA 2220465 A CN 1184495 A WO 9637561 A EP 0826018 A JP 11509563 T ZA 9603850 A	11-12-1996 05-01-1999 28-11-1996 10-06-1998 28-11-1996 04-03-1998 24-08-1999 21-11-1996